

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130626

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

Q

// C 0 9 K 21/02

21/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-299724
(22) 出願日 平成 8 年(1996)10月24日

(71) 出願人 000110804
ニチアス株式会社
東京都港区芝大門 1 丁目 1 番 26 号
(72) 発明者 伊藤 修二
埼玉県朝霞市三原 2 - 22 - 28 - 502
(72) 発明者 花島 完治
神奈川県横浜市緑区長津田町1017-9-102
(74) 代理人 弁理士 永田 武三郎

(54) 【発明の名称】 シートガスケット及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高温下での長期間の使用においても高いシーリング性を保持する膨張黒鉛系シートガスケットを提供することである。

【解決手段】 膨張黒鉛シート単体、あるいは膨張黒鉛シート単体と、金属薄板、耐熱性繊維からなる布等とを複合させた膨張黒鉛系シートからシートガスケットが構成される。このシートガスケットには、リン系、ホウ素系又は酸化鉄系の難燃剤が含まれており、これにより高温下での耐酸化性の向上及び長期間の使用によるシーリング性低下の防止が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨張黒鉛シート単体、あるいは膨張黒鉛シート単体と、金属薄板、耐熱性繊維からなる布等とを複合させた膨張黒鉛系シートから構成されるシートガスケットにおいて、膨張黒鉛シート単体又は膨張黒鉛系シートに、リン系、ホウ素系又は酸化鉄系の難燃剤が含まれていることを特徴とするシートガスケット。

【請求項2】 前記難燃剤の含有量が膨張黒鉛重量に対して0.1～10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の膨張黒鉛系シートガスケット。

【請求項3】 膨張黒鉛シート単体、あるいは膨張黒鉛シート単体と、金属薄板、耐熱性繊維からなる布等とを複合させた膨張黒鉛系シートからガスケットを打ち抜いた後に、リン系、ホウ素系又は酸化鉄系の難燃剤を、上記打ち抜かれたガスケットに含浸あるいは表面処理することを特徴とするシートガスケットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シートガスケット、特に自動車、産業機械、化学プラント等の一般産業用に使用される膨張黒鉛系シートガスケットの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性の高いシートガスケットとしては、石綿ジョイントシートがひろく使用されてきた。しかし、石綿ジョイントシートは、バインダーにゴムを使用しているため高温で長期間使用すると、ゴムが劣化してしまい、シール性が急激に低下する。そこで最近では、石綿に代る素材として、シール性、圧縮復元性、応力緩和性、耐薬品性に優れた膨張黒鉛をシート状に加工したものが、ガスケット等のシール材に使用されるようになってきた。

【0003】前記膨張黒鉛シートの製造方法としては、例えば粉末圧延機が用いられ、薬品処理した膨張黒鉛粉末をホッパー等から、一對または数対の圧延ロール間に供給し、圧延により膨張黒鉛シートを製造している。この膨張黒鉛シートは、ガスケットに打ち抜かれ使用される場合もあるが、この膨張黒鉛シート単体では、膨張黒鉛粒子間の結合力だけで強度を保持しているために強度が足りないことから、強度を改善するために各種膨張黒鉛系シートガスケット素材が考案されている。

【0004】前記膨張黒鉛系シートガスケット素材としては、金属薄板の両側に膨張黒鉛シートを熱硬化性樹脂を主体とした接着剤で貼り合わせた金属膨張黒鉛複合シートがある。また、別の構造の膨張黒鉛系シートとしては、ツメを立てた金属薄板の両面に膨張黒鉛シートをロール加工等により、上記ツメを利用して固着した膨張黒鉛系シートがある。さらに別の構造の膨張黒鉛系シートとしては、アラミド繊維、ガラス繊維、カーボン繊維等の耐熱性繊維からなる布の両側に膨張黒鉛シートを熱硬

化性樹脂を主体とした接着剤で貼り合わせた膨張黒鉛系シートがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述した従来の膨張黒鉛系シートガスケットでは、膨張黒鉛が、酸化雰囲気では約400℃位から酸化され消失していくために高温で長期間使用する場合、ガスケットの膨張黒鉛が酸化消失してしまいシール性が低下するという問題があった。本発明は、400℃以上の高温下での長期間の使用においても高いシール性を保持する膨張黒鉛系シートガスケットを提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明による膨張黒鉛系シートガスケットは、膨張黒鉛シートに、リン系、ホウ素系又は酸化鉄系の難燃剤が含まれていることを要旨としている。そして難燃剤の含有率は、膨張黒鉛重量に対して0.1～10重量%であることが望ましい。これは難燃剤の含有量が0.1重量%より少ないと効果がみられず、10重量%以上では、シートの柔軟性が低下し、シール性が悪くなる場合があるからである。

【0007】またシートガスケットの本発明による製造方法は、上記膨張黒鉛シート単体、あるいは上記膨張黒鉛系シートからガスケットを打ち抜いた後に、リン系、ホウ素系又は酸化鉄系の難燃剤を、上記打ち抜かれたガスケットに含浸あるいは表面処理することを要旨とする。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の膨張黒鉛系シートガスケットの膨張黒鉛シートに用いられるリン系難燃剤としては、リン酸アンモニウムまたはこの二リン酸塩、縮合リン酸塩などのリン酸塩等を用いることができる。ホウ素系難燃剤としては、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウムのオルトホウ酸塩、二ホウ酸塩などのホウ酸塩等を用いることができる。酸化鉄系難燃剤としては、四酸化三鉄または三酸化二鉄等を用いることができる。また、場合によっては、上記シートガスケットに、二硫化モリブデン等の粘着防止剤、亜鉛、亜硝酸カルシウム等の防錆剤、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類等の受酸剤あるいはその他ガスケット剤として公知の薬品が広く用いられる。

【0009】本発明者らは、従来の膨張黒鉛系シートガスケットの耐酸化性向上のために、膨張黒鉛シートに難燃剤処理することを検討した。まずはじめに代表的な難燃剤である水酸化アルミニウムを膨張黒鉛系シートガスケットの膨張黒鉛シートの表面に付着させたが、ガスケットの耐酸化性の向上は、ほとんど見られなかった。次に窒化ホウ素を膨張黒鉛系シートガスケットの膨張黒鉛シートの表面に付着させることを検討したが、黒鉛と窒化ホウ素との接着性が悪く膨張黒鉛シート表面から剥離

してしまったために耐酸化性はあまり向上しなかった。

【0010】そこで本発明者らは、さらに検討を行い、リン酸塩やホウ酸塩を膨張黒鉛シートに含浸させることにより、高温下での膨張黒鉛シートガスケットの耐酸化性が向上し、約400℃以上の高温で長期間使用しても膨張黒鉛の酸化消失がなく、ガスケットのシール性の低下を防ぐことができた。これは膨張黒鉛粒子上の酸化を受けやすい活性点がリン酸塩やホウ酸塩の加熱分解で生じたリン酸、ポリリン酸や酸化ホウ素によって保護され、燃焼が抑制されたものと推定される。また酸化鉄粉末を膨張黒鉛シートの表面に付着させることも、膨張黒鉛シートガスケットの耐酸化性の向上に効果がみられた。これは、酸化鉄粉末と膨張黒鉛粒子との親和性が大

きことから両者に強い結合力が形成され、膨張黒鉛シートの表面に酸化鉄による皮膜が形成され膨張黒鉛が、酸化雰囲気にならされることを防ぐことによるものと推定される。

【0011】膨張黒鉛シートガスケットに、リン系、ホウ素系又は酸化鉄系の難燃剤を含浸あるいは表面処理する方法は、膨張黒鉛シート製造時にあらかじめ難燃剤で処理した膨張黒鉛粉末を用いて圧延し、難燃処理を行った膨張黒鉛シートを製板し、これから膨張黒鉛シートガスケットを製造したり、膨張黒鉛シートを製板した後

にこのシートを難燃剤で処理し、これから膨張黒鉛シートガスケットを製造したり、さらには、膨張黒鉛シートガスケット素材からガスケットを打ち抜いた後に難燃剤で処理を行っても同様な効果が得られるが、特に、ガスケットでは、フランジに組み込んで使用されるが、ガスケットの打ち抜いた端面が内部流体と最も接触することから、本発明のシートガスケットの製造方法としては、膨張黒鉛シートガスケット素材からガスケットを打ち抜いた後に難燃剤で処理を行うのがもっともよい。

【0012】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 厚さ0.3mmのSUS304板の両面に、フェノール樹脂系接着剤を塗布し、この上に厚さ0.38mm、密度1.0g/cm³の膨張黒鉛シートを貼り合わせ、熱プレスにより170℃×60分間圧着して樹脂を硬化させ、金属薄板の両面に膨張黒鉛シートを貼り合わせた膨張黒鉛シートガスケット素材を製造した。次にこのシートガスケット素材から、外径80mm、内径60mmのガスケットを打ち抜き、これを5%のリン酸アンモニウム水溶液中に浸漬し、100℃で乾燥させ、膨張黒鉛重量に対して1.0重量%のリン酸アンモニウムが含浸した膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0013】(実施例2) 実施例1と同様に製造した膨張黒鉛シートガスケット素材から外径80mm、内径6

0mmのガスケットを打ち抜き、これを5%のホウ酸ナトリウム水溶液中に浸漬し、100℃で乾燥させ、膨張黒鉛重量に対して3.0重量%のホウ酸ナトリウムが含浸した膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0014】(実施例3) 実施例1と同様に製造した膨張黒鉛シートガスケット素材から外径80mm、内径60mmのガスケットを打ち抜き、これに無機バインダーを含む四酸化三鉄をハケを用いて(打ち抜き端面を含む)ガスケットの表面に塗布し、100℃で乾燥させ、膨張黒鉛重量に対して4.0重量%の四酸化三鉄が付着した膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0015】(実施例4) 金属薄板の両面に円形のツメを有する板厚が0.3mmのSUS304からなる補強芯板の両面に、厚さ0.38mm、密度1.0g/cm³の膨張黒鉛シートをロール加工により、前記ツメを利用して貼り合わせ膨張黒鉛シートガスケット素材を製造した。次にこのシートガスケット素材から外径80mm、内径60mmのガスケットを打ち抜き、これを5%のリン酸アンモニウム水溶液中に浸漬し、100℃で乾燥させ、膨張黒鉛重量に対して1.5重量%のリン酸アンモニウムが含浸した膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0016】(比較例1) 実施例1と同様に製造した膨張黒鉛シートガスケット素材から外径80mm、内径60mmのガスケットを打ち抜き、難燃化処理を行っていない膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0017】(比較例2) 実施例1と同様に製造した膨張黒鉛シートガスケット素材から外径80mm、内径60mmのガスケットを打ち抜き、これに無機バインダーを含む窒化ホウ素をハケを用いてガスケットの表面に塗布し、100℃で乾燥させ膨張黒鉛重量に対して3.0重量%の窒化ホウ素が付着した膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0018】(比較例3) 実施例4と同様に製造した膨張黒鉛シートガスケット素材から外径80mm、内径60mmのガスケットを打ち抜き、難燃化処理を行っていない膨張黒鉛シートガスケットを得た。

【0019】上記実施例1～4及び比較例1～3のガスケットをフランジに組み込み面圧300kgf/cm²で締め付け、まず初期のシール性を測定するためにこのフランジに10kgf/cm²のN₂ガスを負荷したときの1時間の漏れ量を水中置換法で測定する。次にこのガスケットを組み込んだフランジを400℃で16時間加熱後常温まで放冷するサイクルを10回行った後に、加熱サイクル後のシール性を測定するためにフランジに10kgf/cm²のN₂ガスを負荷したときの1時間の漏れ量を水中置換法で測定した。上述の方法により測定した初期および加熱サイクル後の漏れ量を表1に示す。

【0020】

【表1】

5

漏れ量の測定結果

6

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
N ₂ ガス漏れ量	初期	0	0	0	0.5	0	0	0.5
(ml/時間)	加熱 サイクル後	0.3	0.5	0.5	0.8	9.0	10.0	13.0

【0021】表1に示す如く、本発明による実施例1～4で得られた膨張黒鉛系シートガスケットは、比較例1～3で得られた膨張黒鉛系シートガスケットと比べて加熱サイクル後のシール性が大幅に改善していることが判る。

10 【0022】

【発明の効果】以上述べたように本発明による膨張黒鉛系シートガスケットは、従来の膨張黒鉛系シートガスケットと比較して特に高温域で長期間使用する場合に、優れたシール性を発揮する。